

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Seiji YOSHIMURA, et al.**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Filed: **January 9, 2002**

For: **LITHIUM SECONDARY BATTERY**



CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

January 9, 2002

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications are hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2001-036260, filed February 14, 2001

Japanese Appln. No. 2001-042927, filed February 20, 2001

In support of these claims, the requisite certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of these applications be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP

A handwritten signature in cursive script that reads 'William L. Brooks'.

William L. Brooks
Reg. No. 34,129

Atty. Docket No.: 020003
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357
WLB/ll

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-036260

出 願 人

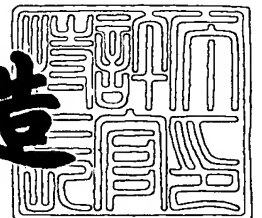
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2001年10月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3090749

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA1001199

【提出日】 平成13年 2月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 吉村 精司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 中島 宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 神野 丸男

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代表者】 桑野 幸徳

【代理人】

【識別番号】 100087572

【弁理士】

【氏名又は名称】 松川 克明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009656

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401514

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極が接続される正極接続部と負極が接続される負極接続部とが電氣的に分離された電池容器内に、少なくとも正極と負極と非水電解質とが収容されてなるリチウム二次電池において、上記の正極接続部に、アルミニウム又はその合金とオーステナイト系又はフェライト系のステンレス鋼とのクラッド材を用い、このクラッド材におけるアルミニウム又はその合金を正極接続部の内面側に位置させたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 に記載したリチウム二次電池において、正極接続部に用いた上記のクラッド材におけるアルミニウム又はその合金が、アルミニウム－マンガン合金であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載したリチウム二次電池において、正極接続部に用いた上記のクラッド材におけるオーステナイト系又はフェライト系のステンレス鋼の上にニッケルメッキ層を設けたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載したリチウム二次電池において、上記のクラッド材に用いるオーステナイト系のステンレス鋼が、SUS 316 L、SUS 316、SUS 304 L、SUS 304 から選択される少なくとも 1 種であり、またフェライト系のステンレス鋼が SUS 430、SUS 434 から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、正極が接続される正極接続部と負極が接続される負極接続部とが電氣的に分離された電池容器内に、少なくとも正極と負極と非水電解質とが収容されてなるリチウム二次電池に係り、特に、上記の電池容器において、正極が接続される正極接続部を改善して、リチウム二次電池における保存特性を高めた点に特徴を有するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年においては、高出力、高エネルギー密度の二次電池として、非水電解質を用い、リチウムの酸化、還元を利用した高起電力のリチウム二次電池が利用されるようになった。

【 0 0 0 3 】

ここで、このようなりチウム二次電池の一つとして、例えば、図 1 に示すように、正極 1 を正極集電体 5 に取り付けると共に、負極 2 を負極集電体 6 に取り付け、この正極 1 と負極 2 との間に非水電解液を含浸させたセパレータ 3 を介在させて、これらを電池容器 10 内に収容させ、上記の正極集電体 5 を介して正極 1 を電池容器 10 における正極接続部 11 に接続させる一方、負極集電体 6 を介して負極 2 を負極接続部 12 に接続させ、この正極接続部 11 と負極接続部 12 との周辺部にポリプロピレン製の絶縁パッキン 13 を設け、上記の正極接続部 11 をかしめて、正極接続部 11 と負極接続部 12 との間を封口させたコイン型のリチウム二次電池が知られている。

【 0 0 0 4 】

そして、このようなりチウム二次電池において、電池容器 10 における上記の正極接続部 11 においては、一般にステンレス鋼やアルミニウムが使用されており、また上記の負極接続部 12 においては、アルミニウムを用いるとリチウムと合金化するため、一般にステンレス鋼が使用されていた。

【 0 0 0 5 】

ここで、このリチウム二次電池において、上記の正極接続部 11 をアルミニウムで構成した場合、アルミニウムが柔らかいため、上記のように正極接続部 11 をかしめて、正極接続部 11 と負極接続部 12 との間を十分に封口させることができず、この封口部分から水分が電池容器 10 内に侵入し、リチウム二次電池の保存特性が悪くなるという問題があった。

【 0 0 0 6 】

一方、上記の正極接続部 11 をステンレス鋼で構成した場合、非水電解液によって正極接続部 11 に用いたステンレス鋼が腐食し、特に、高電圧のリチウム二

次電池が得られるように、このリチウム二次電池の正極に、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、スピネル構造のマンガン酸リチウム等を使用した場合、正極接続部 1 1 におけるステンレス鋼の腐食が激しくなり、リチウム二次電池の保存特性が著しく低下するという問題があった。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、正極が接続される正極接続部と負極が接続される負極接続部とが電氣的に分離された電池容器内に、少なくとも正極と負極と非水電解質とが収容されたりチウム二次電池における上記のような問題を解決することを課題とするものである。

【 0 0 0 8 】

すなわち、この発明においては、上記のようなりチウム二次電池において、正極接続部を改善し、この正極接続部を適切にかしめて、正極接続部と負極接続部との間を十分に封口できるようにすると共に、高電圧のリチウム二次電池が得られるように、このリチウム二次電池の正極に、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、スピネル構造のマンガン酸リチウム等を使用した場合においても、正極接続部が腐食されるのを抑制し、保存特性に優れたリチウム二次電池が得られるようにすることを課題としている。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

この発明におけるリチウム二次電池においては、上記のような課題を解決するため、正極が接続される正極接続部と負極が接続される負極接続部とが電氣的に分離された電池容器内に、少なくとも正極と負極と非水電解質とが収容されてなりチウム二次電池において、上記の正極接続部に、アルミニウム又はその合金とオーステナイト系又はフェライト系のステンレス鋼とのクラッド材を用い、このクラッド材におけるアルミニウム又はその合金を正極接続部の内面側に位置させるようにしたのである。

【 0 0 1 0 】

そして、この発明におけるリチウム二次電池のように、その正極接続部に、ア

ルミニウム又はその合金とオーステナイト系又はフェライト系のステンレス鋼とのクラッド材を用いると、このクラッド材の強度がアルミニウムに比べて高くなり、この正極接続部を適切にかしめて、正極接続部と負極接続部との間を十分に封口させることができ、この封口部分から水分が電池容器内に侵入するのが確実に防止されるようになり、リチウム二次電池における保存特性が向上する。

【 0 0 1 1 】

また、この発明におけるリチウム二次電池のように、上記のクラッド材におけるアルミニウム又はその合金を正極接続部の内面側に位置させると、高電圧のリチウム二次電池が得られるように、このリチウム二次電池の正極に、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、スピネル構造のマンガン酸リチウム等を使用した場合においても、この正極接続部が非水電解液によって腐食するのが抑制され、また正極集電体との接触等によって正極接続部の内面におけるアルミニウム又はその合金が傷ついても、アルミニウム又はその合金とオーステナイト系又はフェライト系のステンレス鋼との界面において耐食性の合金が形成され、この合金によりオーステナイト系又はフェライト系のステンレス鋼が非水電解液によって腐食されるのが抑制されるようになり、リチウム二次電池における保存特性が向上する。

【 0 0 1 2 】

ここで、正極接続部に用いる上記のクラッド材におけるアルミニウム又はその合金として、アルミニウム－マンガン合金を使用すると、このアルミニウム－マンガン合金とオーステナイト系又はフェライト系のステンレス鋼との界面に、さらに耐食性に優れた合金が形成されて、オーステナイト系又はフェライト系のステンレス鋼が非水電解液によって腐食されるのがより一層抑制されるようになり、リチウム二次電池における保存特性がさらに向上する。

【 0 0 1 3 】

一方、正極接続部に用いる上記のクラッド材におけるオーステナイト系のステンレス鋼としては、例えば、SUS316L、SUS316、SUS304L、SUS304、SUS201、SUS310S、SUS321、SUS347、SUSXM7等を使用することができ、特に、SUS316L、SUS316、

SUS304L、SUS304から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、またフェライト系のステンレス鋼としては、例えば、SUS430、SUS430F、SUS434等を使用することができ、特に、SUS430、SUS434から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0014】

なお、この発明におけるリチウム二次電池は、上記のように正極が接続される正極接続部に、アルミニウム又はその合金とオーステナイト系又はフェライト系のステンレス鋼とのクラッド材を用い、このクラッド材におけるアルミニウム又はその合金を正極接続部の内面側に位置させるようにすることを特徴とするものであり、このリチウム二次電池に使用する正極や負極や非水電解質については特に限定されず、従来より一般に使用されている公知の材料を用いることができる。

【0015】

【実施例】

以下、この発明に係るリチウム二次電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例に係るリチウム二次電池においては保存特性が向上することを、比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明におけるリチウム二次電池は、下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0016】

(実施例A1)

この実施例A1においては、下記のようにして作製した正極と負極とを用いると共に、下記のようにして調製した非水電解液を用い、前記の図1に示すような扁平なコイン型になったリチウム二次電池を作製した。

【0017】

〔正極の作製〕

正極を作製するにあたっては、正極材料に LiCoO_2 粉末を用い、この LiCoO_2 粉末が85重量部、導電剤である炭素粉末が10重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデンが5重量部の割合になるように混合し、この混合物にN-

メチルー2-ピロリドンを加えてスラリーを調製し、このスラリーを厚さ20 μ mのアルミニウム製の正極集電体の片面にドクターブレード法により塗布し、これを150℃で乾燥させた後、これを打ち抜き直径が17mm、厚みが1.0mmの円板状になった正極を作製した。

【0018】

〔負極の作製〕

負極を作製するにあたっては、負極材料に天然黒鉛粉末を用い、この天然黒鉛粉末が95重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデンが5重量部の割合になるように混合し、この混合物にN-メチルー2-ピロリドンを加えてスラリーを調製し、このスラリーを厚さ20 μ mの銅製の負極集電体の片面にドクターブレード法により塗布し、これを150℃で乾燥させた後、これを打ち抜き直径が17mm、厚みが1.0mmの円板状になった負極を作製した。

【0019】

〔非水電解液の調製〕

非水電解液を調製するにあたっては、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とを1：1の体積比で混合させた混合溶媒に、溶質としてヘキサフルオロリン酸リチウム LiPF_6 を1mol/lの濃度になるように溶解させて、非水電解液を調製した。

【0020】

〔電池の作製〕

電池を作製するにあたっては、前記の図1に示すように、上記のようにして作製した正極1と負極2との間に、上記の非水電解液を含浸させたポリプロピレン製の微多孔膜からなるセパレータ3を挟み、これを正極1が接続される正極接続部11と負極2が接続される負極接続部12とからなる電池容器10内に収容させ、正極1を正極集電体5を介して正極接続部11に接続させる一方、負極2を負極集電体6を介して負極接続部12に接続させた。

【0021】

そして、この正極接続部11と負極接続部12との周辺部にポリプロピレン製の絶縁パッキン13を設け、正極接続部11をかしめて正極接続部11と負極接

続部 1 2 との間を封口させると共に、この絶縁パッキン 1 3 により正極接続部 1 1 と負極接続部 1 2 とを電氣的に絶縁させて、直径が 2 4 mm、厚みが 3 mm になったリチウム二次電池を作製した。

【 0 0 2 2 】

ここで、この実施例 A 1 のリチウム二次電池においては、上記の負極接続部 1 2 として、厚さが 0. 2 5 mm になったオーステナイト系のステンレス鋼 SUS 3 1 6 L の外面側に厚さが 0. 0 0 2 mm のニッケルメッキ層を設けたものを用いるようにし、また上記の正極接続部 1 1 としては、図 2 に示すように、厚さが 0. 0 5 mm のアルミニウム 1 1 a と、厚さが 0. 2 0 mm の SUS 3 1 6 L からなるオーステナイト系のステンレス鋼 1 1 b とのクラッド材において、そのステンレス鋼 1 1 b の上に、厚さが 0. 0 0 2 mm のニッケルメッキ層 1 1 c を設けたものを用いるようにした。

【 0 0 2 3 】

(実施例 A 2 ~ A 1 0)

実施例 A 2 ~ A 1 0 においては、上記の実施例 A 1 のリチウム二次電池において、その正極接続部 1 1 に用いる材料だけを変更させるようにし、上記のクラッド材におけるステンレス鋼には、オーステナイト系のステンレス鋼を用いるようにした。

【 0 0 2 4 】

ここで、実施例 A 2 においては、正極接続部 1 1 として、厚さが 0. 0 5 mm のアルミニウム 1 1 a と、厚さが 0. 2 0 mm の SUS 3 1 6 L からなるオーステナイト系のステンレス鋼 1 1 b とのクラッド材において、そのステンレス鋼 1 1 b の上に、ニッケルメッキ層 1 1 c を設けないものを用いるようにした。

【 0 0 2 5 】

また、実施例 A 3 においては、正極接続部 1 1 として、厚さが 0. 0 5 mm のアルミニウム 1 1 a と、厚さが 0. 2 0 mm の SUS 3 1 6 からなるオーステナイト系のステンレス鋼 1 1 b とのクラッド材において、そのステンレス鋼 1 1 b の上に、厚さが 0. 0 0 2 mm のニッケルメッキ層 1 1 c を設けたものを用いるようにした。

【 0 0 2 6 】

また、実施例 A 4 においては、正極接続部 1 1 として、厚さが 0. 0 5 mm のアルミニウム 1 1 a と、厚さが 0. 2 0 mm の SUS 3 0 4 からなるオーステナイト系のステンレス鋼 1 1 b とのクラッド材において、そのステンレス鋼 1 1 b の上に、厚さが 0. 0 0 2 mm のニッケルメッキ層 1 1 c を設けたものを用いるようにした。

【 0 0 2 7 】

また、実施例 A 5 においては、正極接続部 1 1 として、厚さが 0. 0 5 mm のアルミニウム 1 1 a と、厚さが 0. 2 0 mm の SUS 3 0 4 L からなるオーステナイト系のステンレス鋼 1 1 b とのクラッド材において、そのステンレス鋼 1 1 b の上に、厚さが 0. 0 0 2 mm のニッケルメッキ層 1 1 c を設けたものを用いるようにした。

【 0 0 2 8 】

また、実施例 A 6 においては、正極接続部 1 1 として、厚さが 0. 0 5 mm のアルミニウム 1 1 a と、厚さが 0. 2 0 mm の SUS 2 0 1 からなるオーステナイト系のステンレス鋼 1 1 b とのクラッド材において、そのステンレス鋼 1 1 b の上に、厚さが 0. 0 0 2 mm のニッケルメッキ層 1 1 c を設けたものを用いるようにした。

【 0 0 2 9 】

また、実施例 A 7 においては、正極接続部 1 1 として、厚さが 0. 0 5 mm のアルミニウム 1 1 a と、厚さが 0. 2 0 mm の SUS 3 1 0 S からなるオーステナイト系のステンレス鋼 1 1 b とのクラッド材において、そのステンレス鋼 1 1 b の上に、厚さが 0. 0 0 2 mm のニッケルメッキ層 1 1 c を設けたものを用いるようにした。

【 0 0 3 0 】

また、実施例 A 8 においては、正極接続部 1 1 として、厚さが 0. 0 5 mm のアルミニウム 1 1 a と、厚さが 0. 2 0 mm の SUS 3 2 1 からなるオーステナイト系のステンレス鋼 1 1 b とのクラッド材において、そのステンレス鋼 1 1 b の上に、厚さが 0. 0 0 2 mm のニッケルメッキ層 1 1 c を設けたものを用いる

ようにした。

【0031】

また、実施例A9においては、正極接続部11として、厚さが0.05mmのアルミニウム11aと、厚さが0.20mmのSUS347からなるオーステナイト系のステンレス鋼11bとのクラッド材において、そのステンレス鋼11bの上に、厚さが0.002mmのニッケルメッキ層11cを設けたものを用いるようにした。

【0032】

また、実施例A10においては、正極接続部11として、厚さが0.05mmのアルミニウム11aと、厚さが0.20mmのSUSXM7からなるオーステナイト系のステンレス鋼11bとのクラッド材において、そのステンレス鋼11bの上に、厚さが0.002mmのニッケルメッキ層11cを設けたものを用いるようにした。

【0033】

そして、上記のような材料で構成された正極接続部11を用いる以外は、上記の実施例A1の場合と同様にして、実施例A2～A10の各リチウム二次電池を作製した。

【0034】

(実施例B1, B2)

実施例B1, B2においても、上記の実施例A1のリチウム二次電池において、その正極接続部11に用いる材料だけを変更させるようにし、上記のクラッド材におけるステンレス鋼に、フェライト系のステンレス鋼を使用するようにした。

【0035】

ここで、実施例B1においては、正極接続部11として、厚さが0.05mmのアルミニウム11aと、厚さが0.20mmのSUS430からなるフェライト系のステンレス鋼11bとのクラッド材において、そのステンレス鋼11bの上に、厚さが0.002mmのニッケルメッキ層11cを設けたものを用いるようにした。

【 0 0 3 6 】

また、実施例 B 2 においては、正極接続部 1 1 として、厚さが 0. 0 5 m m のアルミニウム 1 1 a と、厚さが 0. 2 0 m m の S U S 4 3 4 からなるフェライト系のステンレス鋼 1 1 b とのクラッド材において、そのステンレス鋼 1 1 b の上に、厚さが 0. 0 0 2 m m のニッケルメッキ層 1 1 c を設けたものを用いるようにした。

【 0 0 3 7 】

そして、上記のような材料で構成された正極接続部 1 1 を用いる以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、実施例 B 1, B 2 の各リチウム二次電池を作製した。

【 0 0 3 8 】

(比較例 1)

比較例 1 においても、上記の実施例 A 1 のリチウム二次電池において、その正極接続部 1 1 に用いる材料だけを変更させるようにした。

【 0 0 3 9 】

そして、この比較例 1 においては、正極接続部 1 1 として、厚さが 0. 2 5 m m のアルミニウムの外面側に、厚さが 0. 0 0 2 m m のニッケルメッキ層を設けたものを用い、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、比較例 1 のリチウム二次電池を作製した。

【 0 0 4 0 】

(比較例 2)

比較例 2 においても、上記の実施例 A 1 のリチウム二次電池において、その正極接続部 1 1 に用いる材料だけを変更させるようにした。

【 0 0 4 1 】

そして、この比較例 2 においては、正極接続部 1 1 として、厚さが 0. 2 5 m m の S U S 3 1 6 L からなるオーステナイト系のステンレス鋼の外面側に、厚さが 0. 0 0 2 m m のニッケルメッキ層を設けたものを用い、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、比較例 2 のリチウム二次電池を作製した。

【 0 0 4 2 】

(比較例 a 1 ~ a 4)

比較例 a 1 ~ a 4 においても、上記の実施例 A 1 のリチウム二次電池において、その正極接続部 1 1 に用いる材料だけを変更させるようにし、上記のクラッド材におけるステンレス鋼に、オーステナイト系やフェライト系以外の、マルテンサイト系のステンレス鋼を用いるようにした。

【0043】

ここで、比較例 a 1 においては、正極接続部 1 1 として、厚さが 0.05 mm のアルミニウムと、厚さが 0.20 mm の SUS 403 からなるマルテンサイト系のステンレス鋼とのクラッド材において、そのステンレス鋼の上に、厚さが 0.002 mm のニッケルメッキ層を設けたものを用いるようにした。

【0044】

また、比較例 a 2 においては、正極接続部 1 1 として、厚さが 0.05 mm のアルミニウムと、厚さが 0.20 mm の SUS 410 F 2 からなるマルテンサイト系のステンレス鋼とのクラッド材において、そのステンレス鋼の上に、厚さが 0.002 mm のニッケルメッキ層を設けたものを用いるようにした。

【0045】

また、比較例 a 3 においては、正極接続部 1 1 として、厚さが 0.05 mm のアルミニウムと、厚さが 0.20 mm の SUS 420 J 1 からなるマルテンサイト系のステンレス鋼とのクラッド材において、そのステンレス鋼の上に、厚さが 0.002 mm のニッケルメッキ層を設けたものを用いるようにした。

【0046】

また、比較例 a 4 においては、正極接続部 1 1 として、厚さが 0.05 mm のアルミニウムと、厚さが 0.20 mm の SUS 420 F 2 からなるマルテンサイト系のステンレス鋼とのクラッド材において、そのステンレス鋼の上に、厚さが 0.002 mm のニッケルメッキ層を設けたものを用いるようにした。

【0047】

そして、上記のような材料で構成された正極接続部 1 1 を用いる以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、比較例 a 1 ~ a 4 の各リチウム二次電池を製作した。

【 0 0 4 8 】

次に、上記のようにして作製した実施例 A 1 ～ A 1 0 , B 1 , B 2 及び比較例 1 , 2 , a 1 ～ a 4 の各リチウム二次電池について、25℃の条件下においてそれぞれ充電電流 1 0 0 μ A で充電終止電圧 4 . 2 V まで充電させた後、放電電流 1 0 0 μ A で放電終止電圧 3 V まで放電させて、それぞれ初期の放電容量 Q o を測定した。

【 0 0 4 9 】

また、上記の各リチウム二次電池を、25℃の条件下においてそれぞれ充電電流 1 0 0 μ A で充電終止電圧 4 . 2 V まで充電させた後、各リチウム二次電池を 6 0 ℃の条件下において 2 箇月間保存し、その後、25℃の条件下において、それぞれ放電電流 1 0 0 μ A で放電終止電圧 3 V まで放電させて、それぞれ保存後の放電容量 Q a を測定した。

【 0 0 5 0 】

そして、下記の式に基づいて、実施例 A 1 ～ A 1 0 , B 1 , B 2 及び比較例 1 , 2 , a 1 ～ a 4 の各リチウム二次電池における容量残存率を求め、その結果を下記の表 1 に示した。

【 0 0 5 1 】

$$\text{容量残存率 (\%)} = (Q a / Q o) \times 1 0 0$$

【 0 0 5 2 】

【表 1】

	正極接続部の材料及び厚さ (mm)	容量残存率 (%)
実施例 A 1	A l (0.05) + SUS316L (0.20) + N i (0.002)	9 5
実施例 A 2	A l (0.05) + SUS316L (0.20)	9 4
実施例 A 3	A l (0.05) + SUS316 (0.20) + N i (0.002)	9 4
実施例 A 4	A l (0.05) + SUS304 (0.20) + N i (0.002)	9 0
実施例 A 5	A l (0.05) + SUS304L (0.20) + N i (0.002)	9 1
実施例 A 6	A l (0.05) + SUS201 (0.20) + N i (0.002)	8 7
実施例 A 7	A l (0.05) + SUS310S (0.20) + N i (0.002)	8 8
実施例 A 8	A l (0.05) + SUS321 (0.20) + N i (0.002)	8 5
実施例 A 9	A l (0.05) + SUS347 (0.20) + N i (0.002)	8 6
実施例 A 10	A l (0.05) + SUSXM7 (0.20) + N i (0.002)	8 4
実施例 B 1	A l (0.05) + SUS430 (0.20) + N i (0.002)	9 3
実施例 B 2	A l (0.05) + SUS434 (0.20) + N i (0.002)	9 2
比較例 1	A l (0.25) + N i (0.002)	4 3
比較例 2	SUS316L (0.25) + N i (0.002)	2 5
比較例 a 1	A l (0.05) + SUS403 (0.20) + N i (0.002)	1 5
比較例 a 2	A l (0.05) + SUS410F2 (0.20) + N i (0.002)	1 4
比較例 a 3	A l (0.05) + SUS420J1 (0.20) + N i (0.002)	1 0
比較例 a 4	A l (0.05) + SUS420F2 (0.20) + N i (0.002)	1 1

【0053】

この結果から明らかなように、正極 1 が接続される正極接続部 11 に、アルミニウム 11a とオーステナイト系又はフェライト系のステンレス鋼 11b とのク

ラッド材を用いた実施例 A 1 ~ A 1 0, B 1, B 2 の各リチウム二次電池は、アルミニウムとステンレス鋼とのクラッド材を用いていない比較例 1, 2 のリチウム二次電池や、アルミニウムとステンレス鋼とのクラッド材におけるステンレス鋼にオーステナイト系及びフェライト系以外のマルテンサイト系のステンレス鋼を用いた比較例 a 1 ~ a 4 の各リチウム二次電池に比べて、容量残存率が著しく高くなっており、リチウム二次電池における保存特性が著しく向上していた。

【 0 0 5 4 】

なお、アルミニウムとマルテンサイト系のステンレス鋼とのクラッド材を用いた比較例 a 1 ~ a 4 の各リチウム二次電池において、その容量残存率が著しく低くなったのは、マルテンサイト系のステンレス鋼の場合、非水電解液に対する耐食性がオーステナイト系及びフェライト系のステンレス鋼に比べて非常に悪く、またこのようなクラッド材では、アルミニウムとこのマルテンサイト系のステンレス鋼との界面において耐食性の合金が形成されず、正極集電体 5 との接触等によって正極接続部 1 1 の内面におけるアルミニウムが傷ついた場合に、このマルテンサイト系のステンレス鋼が非水電解液により腐食されたためであると考えられる。

【 0 0 5 5 】

(実施例 C 1 ~ C 5)

実施例 C 1 ~ C 5 においても、上記の実施例 A 1 のリチウム二次電池において、その正極接続部 1 1 に用いる材料だけを変更させるようにし、上記のクラッド材におけるアルミニウム 1 1 a に代えて、アルミニウムとマンガンとの合金を用いるようにし、この実施例 C 1 ~ C 5 においては、このアルミニウム-マンガン合金中におけるマンガンの量を変更させるようにした。

【 0 0 5 6 】

ここで、実施例 C 1 ではマンガンの含有量が 0. 1 重量% になったアルミニウム-マンガン合金を、実施例 C 2 ではマンガンの含有量が 0. 5 重量% になったアルミニウム-マンガン合金を、実施例 C 3 ではマンガンの含有量が 1 重量% になったアルミニウム-マンガン合金を、実施例 C 4 ではマンガンの含有量が 5 重量% になったアルミニウム-マンガン合金を、実施例 C 5 ではマンガンの含有量

が 1 0 重量% になったアルミニウム-マンガン合金を用いるようにし、それ以外は、上記の実施例 A 1 と同様に構成した正極接続部 1 1 を用いて、実施例 C 1 ~ C 5 の各リチウム二次電池を作製した。

【0 0 5 7】

そして、このように作製した実施例 C 1 ~ C 5 の各リチウム二次電池についても、上記の実施例 A 1 のリチウム二次電池の場合と同様にして、各リチウム二次電池における容量残存率を求め、その結果を下記の表 2 に示した。

【0 0 5 8】

【表 2】

正極接続部：Al又はAl-Mn 合金(0.05) + SUS316L(0.20) + Ni (0.002)		
	Al 又は Al - Mn 合金中の Mn 量	容量残存率 (%)
実施例 A 1	—	9 5
実施例 C 1	0. 1 重量%	9 6
実施例 C 2	0. 5 重量%	9 7
実施例 C 3	1 重量%	9 8
実施例 C 4	5 重量%	9 6
実施例 C 5	1 0 重量%	9 6

【0 0 5 9】

この結果、正極接続部 1 1 に用いるクラッド材において、アルミニウム-マンガン合金を用いた実施例 C 1 ~ C 5 の各リチウム二次電池は、アルミニウムを用いた実施例 A 1 のリチウム二次電池よりも容量残存率が少し高くなっており、リチウム二次電池における保存特性が向上していた。

【0 0 6 0】

(実施例 D 1 ~ D 4)

実施例 D 1 ~ D 4 においては、上記の実施例 A 1 のリチウム二次電池における

非水電解液の調製において、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DME）とを1：1の体積比で混合させた混合溶媒に溶解させる溶質の種類だけを変更させるようにした。

【0061】

ここで、実施例D1では溶質としてリチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミド $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を、実施例D2では溶質としてリチウムペンタフルオロエタンスルホン酸イミド $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を、実施例D3では溶質としてリチウムトリフルオロメタンスルホン酸メチド $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ を、実施例D4では溶質としてトリフルオロメタンスルホン酸リチウム LiCF_3SO_3 を用い、これらの溶質をそれぞれエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とを1：1の体積比で混合させた混合溶媒に1 mol/lの濃度になるように溶解させて各非水電解液を調製し、それ以外は、上記の実施例A1の場合と同様して、実施例D1～D4の各リチウム二次電池を作製した。

【0062】

そして、このように作製した実施例D1～D4の各リチウム二次電池についても、上記の実施例A1のリチウム二次電池の場合と同様にして、各リチウム二次電池における容量残存率を求め、その結果を下記の表3に示した。

【0063】

【表 3】

正極接続部：A l (0.05) + SUS316L(0.20) + N i (0.002)		
	非水電解液の溶質の種類	容量残存率 (%)
実施例 A 1	L i P F ₆	9 5
実施例 D 1	L i N (C F ₃ S O ₂) ₂	6 5
実施例 D 2	L i N (C ₂ F ₅ S O ₂) ₂	6 2
実施例 D 3	L i C (C F ₃ S O ₂) ₃	6 0
実施例 D 4	L i C F ₃ S O ₃	6 5

【0064】

この結果、実施例 D 1～D 4 の各リチウム二次電池のように非水電解液における溶質の種類を変更させても、正極接続部 1 1 に実施例 A 1 のリチウム二次電池と同様のクラッド材を用いると、前記の各比較例のリチウム二次電池に比べて、容量残存率が高くなっており、リチウム二次電池における保存特性が向上していた。なお、実施例 A 1 におけるリチウム二次電池のように、非水電解液における溶質にヘキサフルオロリン酸リチウム L i P F₆ を用いた場合には、上記のような各溶質を用いた実施例 D 1～D 4 の各リチウム二次電池に比べて、容量残存率がさらに高くなって、保存特性がさらに向上していた。

【0065】

(実施例 E 1～E 7)

実施例 E 1～E 7 においては、上記の実施例 A 1 のリチウム二次電池における非水電解液の調製において使用する溶媒の種類だけを変更させるようにした。

【0066】

ここで、実施例 E 1 ではエチレンカーボネート (E C) とジエチルカーボネート (D E C) とを 1 : 1 の体積比で混合させた混合溶媒を、実施例 E 2 ではエチレンカーボネート (E C) とエチルメチルカーボネート (E M C) とを 1 : 1 の

体積比で混合させた混合溶媒を、実施例 E 3 ではエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とジエチルカーボネート (DEC) とを 4 : 3 : 3 の体積比で混合させた混合溶媒を、実施例 E 4 ではプロピレンカーボネート (PC) とジメチルカーボネート (DMC) とを 1 : 1 の体積比で混合させた混合溶媒を、実施例 E 5 ではブチレンカーボネート (BC) とジメチルカーボネート (DMC) とを 1 : 1 の体積比で混合させた混合溶媒を、実施例 E 6 ではビニレンカーボネート (VC) とジメチルカーボネート (DMC) とを 1 : 1 の体積比で混合させた混合溶媒を、実施例 E 7 では γ -ブチロラクトン (γ -BL) とジメチルカーボネート (DMC) とを 1 : 1 の体積比で混合させた混合溶媒を用いて各非水電解液を調製し、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様して、実施例 E 1 ~ E 7 の各リチウム二次電池を作製した。

【 0 0 6 7 】

そして、このように作製した実施例 E 1 ~ E 7 の各リチウム二次電池についても、上記の実施例 A 1 のリチウム二次電池の場合と同様にして、各リチウム二次電池における容量残存率を求め、その結果を下記の表 4 に示した。

【 0 0 6 8 】

【表 4】

正極接続部：A 1 (0.05) + SUS316L (0.20) + N i (0.002)		
	非水電解液の溶媒の種類及び体積比	容量残存率 (%)
実施例 A 1	EC : DMC = 1 : 1	9 5
実施例 E 1	EC : DEC = 1 : 1	9 3
実施例 E 2	EC : EMC = 1 : 1	9 4
実施例 E 3	EC : DMC : DEC = 4 : 3 : 3	9 7
実施例 E 4	PC : DMC = 1 : 1	9 4
実施例 E 5	BC : DMC = 1 : 1	9 2
実施例 E 6	VC : DMC = 1 : 1	9 1
実施例 E 7	γ -BL : DMC = 1 : 1	9 0

【0069】

この結果、実施例 E 1 ～ E 7 の各リチウム二次電池のように非水電解液における溶媒の種類を変更させても、正極接続部 1 1 に実施例 A 1 のリチウム二次電池と同様のクラッド材を用いると、実施例 A 1 のリチウム二次電池の場合と同様に、前記の各比較例のリチウム二次電池に比べて、容量残存率が著しく高くなっており、リチウム二次電池における保存特性が著しく向上していた。

【0070】

【発明の効果】

以上詳述したように、この発明におけるリチウム二次電池においては、正極が接続される正極接続部に、アルミニウム又はその合金とオーステナイト系又はフェライト系のステンレス鋼とのクラッド材を用いたため、この正極接続部を適切にかしめて、正極接続部と負極接続部との間を十分に封口させて、封口部分から水分が電池容器内に侵入するのを確実に防止できるようになり、またこのクラッド材におけるアルミニウム又はその合金を正極接続部の内面側に位置させたため

、この正極接続部が非水電解液によって腐食するのが抑制され、また正極集電体との接触等によって正極接続部の内面におけるアルミニウム又はその合金が傷ついても、アルミニウム又はその合金とオーステナイト系又はフェライト系のステンレス鋼との界面において耐食性の合金が形成され、この合金によりオーステナイト系又はフェライト系のステンレス鋼が非水電解液によって腐食されるのが抑制されるようになった。

【 0 0 7 1 】

この結果、この発明のリチウム二次電池においては、従来のリチウム二次電池に比べて保存特性が著しく向上し、正極にコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、スピネル構造のマンガン酸リチウム等を使用して、高電圧が得られるようにした場合においても、十分な保存特性が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明の実施例及び比較例において作製したリチウム二次電池の概略断面図である。

【図 2】

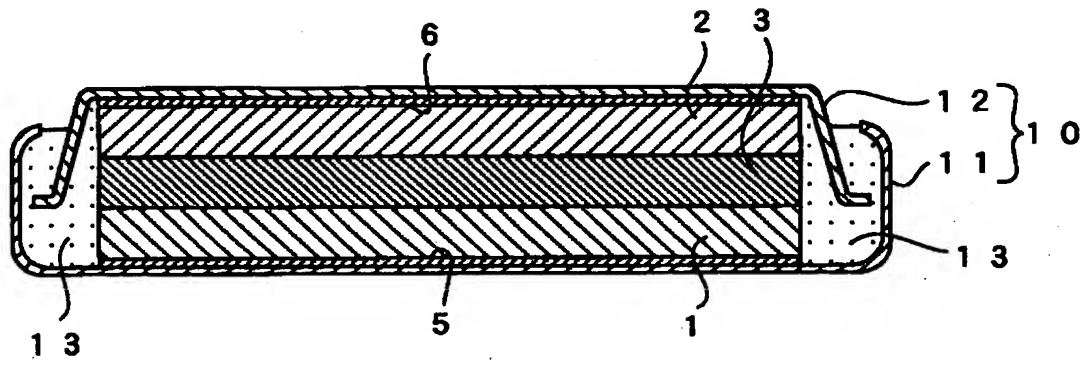
この発明の実施例におけるリチウム二次電池において、正極を正極集電体を介して正極接続部に接続させた状態を示した断面説明図である。

【符号の説明】

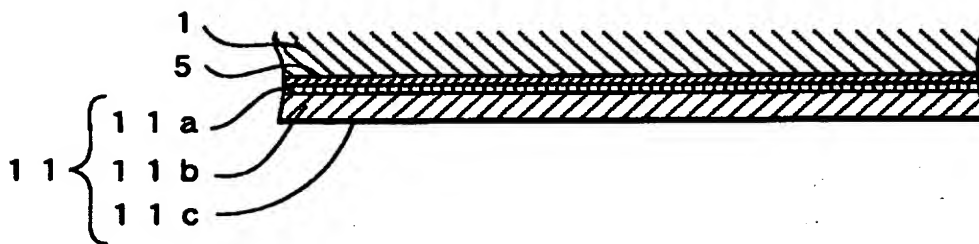
- 1 正極
- 2 負極
- 5 正極集電体
- 6 負極集電体
- 1 0 電池容器
- 1 1 正極接続部
- 1 1 a アルミニウム又はその合金
- 1 1 b オーステナイト系又はフェライト系のステンレス鋼
- 1 2 負極接続部

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極が接続される正極接続部と負極が接続される負極接続部とが電氣的に分離された電池容器内に、少なくとも正極と負極と非水電解質とを収容させたりリチウム二次電池において、正極接続部と負極接続部との間を十分に封口できるようにすると共に、正極接続部が非水電解液によって腐食されるのを抑制し、保存特性に優れたリチウム二次電池が得られるようにする。

【解決手段】 正極 1 が接続される正極接続部11と負極 2 が接続される負極接続部12とが電氣的に分離された電池容器10内に、少なくとも正極と負極と非水電解質とを収容させたりリチウム二次電池において、正極接続部に、アルミニウム又はその合金11a とオーステナイト系又はフェライト系のステンレス鋼11b とのクラッド材を用い、アルミニウム又はその合金を正極接続部の内面側に位置させた。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名 三洋電機株式会社